



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 20 2004 003 362 U1** 2004.06.17

(12)

Gebrauchsmusterschrift

(22) Anmeldetag: **04.03.2004**

(47) Eintragungstag: **13.05.2004**

(43) Bekanntmachung im Patentblatt: **17.06.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08K 3/22**

C08J 5/04, C09D 5/38

(71) Name und Wohnsitz des Inhabers:
Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Hochtransparente lasermarkierbare und laserschweißbare Kunststoffmaterialien**

(57) Hauptanspruch: Hochtransparente Kunststoffmaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch einen Gehalt an nanoskaligen lasersensitiven Metalloxiden lasermarkierbar und/oder laserschweißbar sind.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft hochtransparente Kunststoffmaterialien, die durch einen Gehalt an nanoskaligen lasersensitiven Metalloxiden lasermarkierbar und/oder laserschweißbar sind, ein Verfahren zur Herstellung derartiger Kunststoffmaterialien sowie deren Verwendung.

[0002] Die Kennzeichnung von Kunststoffen durch Lasermarkierung wie auch das Schweißen von Kunststoffteilen mittels Laserenergie ist an sich bekannt. Beides wird durch Absorption der Laserenergie im Kunststoffmaterial entweder direkt durch Wechselwirkung mit dem Polymer oder indirekt mit einem dem Kunststoffmaterial zugesetzten lasersensitiven Mittel bewirkt. Das lasersensitive Mittel kann ein organischer Farbstoff oder ein Pigment sein, welches durch Absorption der Laserenergie eine lokale sichtbare Verfärbung des Kunststoffes bewirkt. Es kann auch eine Verbindung sein, die bei Bestrahlung mit Laserlicht von einer unsichtbaren, farblosen in eine sichtbare Form umgewandelt wird. Beim Laserschweißen wird das Kunststoffmaterial durch Absorption der Laserenergie im Fügebereich so stark erwärmt, dass das Material aufschmilzt und beide Teile miteinander verschweißen.

[0003] Die Kennzeichnung von Produktionsgütern wird in nahezu allen Industriezweigen zunehmend wichtiger. So müssen etwa Produktionsdaten, Chargennummern, Verfallsdaten, Produktkennungen, Barcodes, Firmenlogos etc. aufgebracht werden. Gegenüber konventionellen Kennzeichnungstechniken wie Drucken, Prägen, Stempeln, Etikettieren ist die Lasermarkierung deutlich schneller, da berührungslos arbeitend, präziser und ohne weiteres auch auf nicht planen Oberflächen aufzubringen. Da die Lasermarkierungen unter der Oberfläche im Material erzeugt werden, sind diese dauerhaft, haltbar und wesentlich sicherer gegenüber Entfernung, Veränderung oder gar Fälschung. Kontakt mit anderen Medien, etwa bei Flüssigkeitsbehältern und Verschlüssen, ist aus diesem Grund – unter der selbstverständlichen Voraussetzung, daß die Kunststoffmatrix beständig ist – ebenfalls unkritisch. Sicherheit und Dauerhaftigkeit von Produktionskennungen sowie Kontaminationsfreiheit sind äußerst wichtig etwa bei Verpackungen von Pharmazeutika, Lebensmitteln und Getränken.

[0004] Das Prinzip der Verbundbildung zwischen Fügepartnern beim Laserschweißen beruht darauf, daß ein der Laserquelle zugewandter Fügepartner eine für das Licht der Laserquelle, das eine spezifische Wellenlänge aufweist, ausreichende Transparenz besitzt, so daß die Strahlung den darunterliegenden Fügepartner erreicht, wo sie absorbiert wird. Infolge dieser Absorption wird Wärme freigesetzt, so daß im Kontaktbereich der Fügepartner nicht nur das absorbierende, sondern auch das transparente Material lokal aufschmelzen und sich partiell vermischen, wodurch nach Abkühlen ein Verbund erzeugt

wird. Beide Teile werden im Ergebnis auf diese Weise miteinander verschweißt.

[0005] Die Lasermarkierbarkeit bzw. Laserschweißbarkeit ist abhängig von der Natur der Kunststoffmaterialien bzw. der diesen zugrunde liegenden Polymere, von Natur und Gehalt an etwaigen lasersensitiven Zusätzen sowie von Wellenlänge und Strahlungsleistung des eingesetzten Lasers. Neben CO₂- und Excimer-Lasern kommen in dieser Technik vermehrt Nd:YAG-Laser (Neodym-dotierte Yttrium-Aluminium-Garnet-Laser) mit den charakteristischen Wellenlängen 1064 nm und 532 nm zum Einsatz. Bei der Lasermarkierung wird eine gute Erkennbarkeit – möglichst dunkel vor hellem Hintergrund – und ein hoher Kontrast gewünscht.

[0006] Lasermarkierbare bzw. laserschweißbare Kunststoffmaterialien, die lasersensitive Zusätze in Form von Farbstoffen und/oder Pigmenten enthalten, weisen generell eine mehr oder weniger ausgeprägte Färbung und/oder Intransparenz auf. Im Falle des Laserschweißens erfolgt die Ausrüstung der als laserabsorbierend einzustellenden Formmasse am häufigsten durch das Einbringen von Ruß.

[0007] In EP 0 797 511 B1 werden beispielsweise lasermarkierbare Kunststoffmaterialien beschrieben, die Pigmente mit einer leitfähigen Schicht aus dotiertem Zindioxid enthalten. Diese Pigmente, enthalten in dem Material in Konzentrationen von 0,1 bis 4 Gew.-%, basieren auf plättchenförmigen transparenten oder semitransparenten Substraten, insbesondere Schichtsilikaten wie etwa Glimmer. Transparente Thermoplaste mit derartigen Pigmenten zeigen allerdings ein metallisches Schimmern, das durch Zusatz deckender Pigmente völlig überdeckt werden kann. Mit derartigen Pigmenten können somit keine hochtransparenten lasermarkierbaren Kunststoffmaterialien hergestellt werden.

[0008] In WO 01/00719 werden lasermarkierbare Artikel beschrieben, die Antimontrioxid mit Partikelgrößen über 0,5 µm als Lasermarkierungspigment enthalten. Man erhält dunkle Markierungen auf hellem Grund und guten Kontrast. Jedoch sind die Artikel aufgrund der Teilchengröße des Pigments nicht mehr transparent.

[0009] Nur wenige Polymersysteme sind an sich und ohne weitere lasersensitive Zusätze lasermarkierbar bzw. laserschweißbar. Hierzu werden vornehmlich Polymere mit ringförmigen oder aromatischen Strukturen eingesetzt, die leicht zur Verkohlung unter Einwirkung von Laserstrahlung neigen. Derartige Polymermaterialien sind jedoch aufgrund ihrer Zusammensetzung nicht witterungsstabil. Der Kontrast der Beschriftungen ist schlecht und wird nur durch Zusatz von lasersensitiven Partikeln oder Farbstoffen verbessert. Diese Polymermaterialien sind aufgrund fehlender Lasertransparenz auch nicht schweißbar.

[0010] In WO 98/28365 werden lasermarkierbare Polymerzusammensetzungen aus einem Polymethacrylat mit einem Acrylatcomonomeren und einem

zweiten Polymer aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die ggf. noch weitere Additive enthalten können, beschrieben. Aufgrund des Gehaltes an Styrol und Maleinsäureanhydrid werden keine zusätzlichen lasersensitiven Pigmente benötigt. Die Formteile haben einen Haze von etwa 5 – 10%. Kunststoffformkörper mit einem Haze von etwa 5 – 10% genügen jedoch nicht den heutigen Anforderungen. Für hochtransparente Anforderungen wird ein Haze unter 1%, mindestens jedoch unter 2 % benötigt.

[0011] In DE 10054859 A1 wird ein Verfahren zum Laserschweißen von Kunststoffformteilen beschrieben, wobei der Laserstrahl durch ein lasertransparentes Formteil I geleitet wird und in einem laserabsorbierenden Formteil II eine Erwärmung hervorruft, wodurch die Schweißung erfolgt. Die Formteile enthalten so aufeinander abgestimmte lasertransparente und laserabsorbierende Farbstoffe und Pigmente wie insbesondere Ruß, daß ein homogener Farbeindruck entsteht. Das Material ist naturgemäß nicht transparent.

[0012] Aus dem Stand der Technik sind hochtransparente lasermarkierbare und laserschweißbare Kunststoffmaterialien, insbesondere solche, die darüber hinaus auch noch witterungsbeständig sind, nicht bekannt.

[0013] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabenstellung zugrunde, hochtransparente lasermarkierbare und laserschweißbare Kunststoffmaterialien bereitzustellen. Insbesondere sollten lasersensitive Zusätze für Kunststoffmaterialien aufgefunden werden, mit denen diese lasermarkierbar und/oder laserschweißbar gemacht werden können, ohne daß die Transparenz des Materials beeinträchtigt wird.

[0014] Überraschend wurde gefunden, daß hochtransparente Kunststoffmaterialien durch einen Gehalt an nanoskaligen lasersensitiven Metalloxiden lasermarkierbar und/oder laserschweißbar gemacht werden können, ohne daß die Transparenz beeinträchtigt wird.

[0015] Gegenstand der Erfindung sind somit hochtransparente Kunststoffmaterialien, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie durch einen Gehalt an nanoskaligen lasersensitiven Metalloxiden lasermarkierbar und/oder laserschweißbar sind.

[0016] Die Erfindung basiert auf der Erkenntnis, daß die aus dem Stand der Technik bekannten Lasermarkierungspigmente bezüglich ihrer Teilchengröße und ihrer Morphologie nicht für hochtransparente Systeme geeignet sind, da sie die kritische Größe von einem Viertel der Wellenlänge des sichtbaren Lichts von ca. 80 nm in aller Regel deutlich überschreiten. Es sind zwar lasersensitive Pigmente mit Primärpartikeln unter 80 nm Teilchengröße bekannt, diese liegen jedoch nicht in Form isolierter Primärpartikel oder kleiner Aggregate vor, sondern sind, wie etwa im Falle von Ruß, nur als hochaggregierte, teilweise agglomerierte Partikel mit deutlich größerem Teilchendurchmesser verfügbar. Die bekannten Lasermarkierungspigmente führen daher zu einer nicht unerheb-

lichen Streuung des Lichts und somit zur Trübung des Kunststoffmaterials.

[0017] Erfindungsgemäß werden den Kunststoffmaterialien, insbesondere solchen, die an sich eine hohe Transparenz aufweisen, nanoskalige lasersensitive Metalloxide zugesetzt, um diese lasermarkierbare bzw. laserschweißbar zu machen.

[0018] Unter hochtransparenten Kunststoffmaterialien sind solche zu verstehen, die bei einer Materialstärke von 2 mm eine Transmission größer 85% und insbesondere größer 90% und einen Haze kleiner 3%, vorzugsweise kleiner 2% und insbesondere kleiner 1% aufweisen. Die Bestimmung von Transmission und Haze erfolgen nach ASTM D 1003.

[0019] Unter lasersensitiven Metalloxiden sind alle anorganischmetallischen Oxide wie Metalloxide, Metallmischoxide, komplexe Oxide zu verstehen, die im charakteristischen Wellenlängenbereich des einzusetzenden Lasers absorbieren und die dadurch in der Lage sind, in der Kunststoffmatrix, in der sie eingebettet sind, eine lokale sichtbare Veränderung zu erzeugen.

[0020] Unter nanoskalig ist zu verstehen, daß die größte Dimension der diskreten Partikel dieser lasersensitiven Metalloxide kleiner als 1 µm, also im Nanometerbereich ist. Dabei bezieht sich diese Größendefinition auf alle möglichen Partikelmorphologien wie Primärpartikel sowie etwaige Aggregate und Agglomerate.

[0021] Bevorzugt beträgt die Partikelgröße der lasersensitiven Metalloxide 1 bis 500 nm und insbesondere 5 bis 100 nm. Bei Wahl der Partikelgröße unter 100 nm sind die Metalloxydpartikel per se nicht mehr sichtbar und beeinträchtigen die Transparenz der Kunststoffmatrix nicht.

[0022] In dem Kunststoffmaterial beträgt der Gehalt an lasersensitiven Metalloxiden zweckmäßigerweise 0,0001 bis 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Kunststoffmaterial. In diesem Konzentrationsbereich wird in aller Regel und für alle in Frage kommenden Kunststoffmaterialien eine ausreichende Lasermarkierbarkeit bzw. Laserschweißbarkeit der Kunststoffmatrix bewirkt.

[0023] Bei geeigneter Wahl von Partikelgröße und Konzentration in den angegebenen Bereichen ist auch bei hochtransparenten Matrixmaterialien eine Beeinträchtigung der intrinsischen Transparenz ausgeschlossen. So ist es zweckmäßig für Metalloxide mit Partikelgrößen über 100 nm den unteren Konzentrationsbereich zu wählen, während bei Partikelgrößen unter 100 nm auch höhere Konzentrationen gewählt werden können.

[0024] Als nanoskalige lasersensitive Metalloxide zur Herstellung von hochtransparenten lasermarkierbaren und/oder laserschweißbaren Kunststoffmaterialien kommen vorzugsweise dotiertes Indiumoxid, dotiertes Zinnoxid und dotiertes Antimonoxid in Betracht.

[0025] Besonders geeignete Metalloxide sind Indium-Zinnoxid (ITO) oder Antimon-Zinnoxid (ATO) so-

wie dotierte Indium- bzw. Antimon-Zinnoxide. Besonders bevorzugt ist Indium-Zinnoxid und hiervon wiederum das durch einen partiellen Reduktionsprozess erhältliche "blaue" Indium-Zinnoxid. Das nichtreduzierte "gelbe" Indium-Zinnoxid kann bei höheren Konzentrationen und/oder Partikelgrößen im oberen Bereich einen visuell wahrnehmbaren leicht gelblichen Farbton des Kunststoffmaterials bewirken, während das "blaue" Indium-Zinnoxid zu keiner wahrnehmbaren Farbveränderung führt.

[0026] Die erfindungsgemäß einzusetzenden lasersensitiven Metalloxide sind an sich bekannt und auch in nanoskaliger Form, also als diskrete Partikel mit Größen unter 1 µm und insbesondere im hier bevorzugten Größenbereich kommerziell verfügbar, typischerweise in Form von Dispersionen.

[0027] Im Regelfall liegen die lasersensitiven Metalloxide in ihrer Lieferform als agglomerierte Partikel vor, etwa als Agglomerate, deren Teilchengröße zwischen 1 µm bis zu mehreren mm betragen kann. Diese lassen sich mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens unter starker Scherung in die Kunststoffmatrix einarbeiten, wodurch die Agglomerate in die nanoskaligen Primärpartikel zerlegt werden.

[0028] Die Bestimmung des Agglomerationgrades erfolgt im Sinne der DIN 53206 (von August 1972).

[0029] Nanoskalige Metalloxide können beispielsweise durch pyrolytische Verfahren hergestellt werden. Solche Verfahren sind beispielsweise in EP 1 142 830 A, EP 1 270 511 A oder DE 103 11 645 beschrieben. Weiterhin können nanoskalige Metalloxide durch Fällungsverfahren hergestellt werden, wie etwa in DE 100 22 037 beschrieben.

[0030] Die nanoskaligen lasersensitiven Metalloxide können in praktisch alle Kunststoffsysteme eingearbeitet werden, um diesen Lasermarkierbarkeit bzw. Laserschweißbarkeit zu verleihen. Typisch sind Kunststoffmaterialien bei denen die Kunststoffmatrix auf Poly(meth)acrylat, Polyamid, Polyurethan, Polyolefinen, Styrolpolymeren und Styrolcopolymeren, Polycarbonat, Silikonen, Polyamiden, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyketone, Polyetherketone, PEEK, Polyphenylensulfid, Polyester (wie PET, PEN, PBT), Polyethylenoxid, Polyurethan, Polyolefinen oder fluorhaltigen Polymeren (wie PVDF, EFEP, PTFE) basiert. Ebenfalls ist eine Einarbeitung in Blends möglich, die als Komponenten oben genannte Kunststoffe beinhalten, oder in von diesen Klassen abgeleitete Polymere, die durch nachträgliche Reaktionen verändert wurden. Diese Materialien sind in großer Vielfalt bekannt und kommerziell erhältlich. Der erfindungsgemäße Vorteil der nanoskaligen Metalloxide kommt insbesondere bei hochtransparenten Kunststoffsystemen wie Polycarbonaten, transparenten Polyamiden (beispielsweise Grilamid® TR55, TR90, Trogamid® T5000, CX7323), Polyethylenterephthalat, Polysulfon, Polyethersulfon, Cycloolefincopolymeren (Topas®, Zeonex®), Polymethylmethacrylat und deren Copolymeren zum tragen, da sie die Transparenz des Materials nicht beeinflussen. Des weiteren sind

transparentes Polystyrol und Polypropylen zu nennen, weiterhin alle teilkristallinen Kunststoffe, die durch den Einsatz von Nukleierungsmitteln oder speziellen Verarbeitungsbedingungen zu transparenten Folien oder Formkörpern verarbeitet werden können. [0031] Die erfindungsgemäßen transparenten Polyamide werden allgemein hergestellt aus den Bausteinen: verzweigte und unverzweigte aliphatische (6 C- bis 14 C-Atome), alkylsubstituierte oder unsubstituierten cycloaliphatische (14 C- bis 22 C-Atome), araliphatische Diamine (C14 – C22) und aliphatische und cycloaliphatische Dicarbonsäuren (C6 bis C44); letztere können teilweise durch aromatische Dicarbonsäuren ersetzt werden. Insbesondere können sich die transparenten Polyamide zusätzlich aus Monomerbausteinen mit 6 C-Atomen, 11 C-Atomen beziehungsweise 12 C-Atomen zusammensetzen, die sich von Lactamen oder ω-Aminocarbonsäuren ableiten.

[0032] Bevorzugt, aber nicht ausschließlich, werden die erfindungsgemäßen transparenten Polyamide aus den folgenden Bausteinen hergestellt: Laurinlactam oder ω-Aminododekansäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Fettsäuren (C18 – C36; z.B. unter dem Handelsnamen Pripol®), Cyclohexandicarbonsäuren, partieller oder teilweiser Ersatz dieser aliphatischen Säuren durch Isoterephthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, Tributylisophthalsäure. Des weiteren finden Verwendung Dekandiamin, Dodecandiamin, Nonandiamin, Hexamethyldiamine verzweigt, unverzweigt oder substituiert, sowie als Vertreter aus der Klasse der alkylsubstituierten/unsubstituierten cycloaliphatischen Diamine Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(3-methyl-4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, Bis-(aminocyclohexan), Bis-(aminomethyl)-cyclohexan, Isophorondiamin oder auch substituierte Pentamethyldiamine.

[0033] Beispiele für entsprechende transparente Polyamide sind etwa in EP 0 725 100 und EP 0 725 101 beschrieben.

[0034] Besonders bevorzugt sind hochtransparente Kunststoffsysteme auf Basis von Polymethylmethacrylat, Bisphenol-A-Polycarbonat, Polyamid und sogenannter Cycloolefincopolymere aus Norbornen und α-Olefinen die mit Hilfe der erfindungsgemäßen nanoskaligen Metalloxide lasermarkierbar bzw. laserschweißbar gemacht werden können, ohne Beeinträchtigung der Transparenz des Materials.

[0035] Selbstverständlich können die nanoskaligen lasersensitiven Metalloxide auch in eingefärbten hochtransparenten Systemen verwendet werden. Hier ist insbesondere vorteilhaft, daß die neutrale Eigenfarbe dieser Additive eine freie Farbwahl ermöglicht.

[0036] Die erfindungsgemäßen hochtransparenten lasermarkierbaren Kunststoffmaterialien können als Formkörper, Halbzeuge, Formmassen oder Lacke vorliegen. Die erfindungsgemäßen hochtransparenten laserschweißbaren Kunststoffmaterialien liegen

typischerweise als Formkörper oder Halbzeuge vor.

[0037] Die Herstellung der erfindungsgemäßen hochtransparenten lasermarkierbaren und/oder laserschweißbaren Kunststoffmaterialien erfolgt in an sich bekannter Weise nach in der Kunststoffherstellung und Verarbeitung gängigen und üblichen Techniken und Verfahren. Dabei ist es möglich, die lasersensitiven Additive vor oder während der Polymerisation oder Polykondensation in einzelne Edukte oder Eduktgemische einzutragen oder auch während der Reaktion zuzusetzen, wobei die dem Fachmann bekannten spezifischen Herstellverfahren für die betreffenden Kunststoffe eingesetzt werden. Im Falle von Polykondensaten wie Polyamiden kann beispielsweise eine Einarbeitung des Additives in eine der Monomerkomponenten erfolgen. Diese Monomerkomponente kann dann mit den übrigen Reaktionspartnern in üblicher Weise einer Polykondensationsreaktion unterworfen werden. Weiter können nach Bildung von Makromolekülen die entstandenen hochmolekularen Zwischen- oder Endprodukte mit den lasersensitiven Additiven versetzt werden, wobei auch in diesem Falle alle dem Fachmann geläufigen Verfahren eingesetzt werden können.

[0038] Je nach Rezeptur des Kunststoffmatrixmaterials werden flüssige, halbflüssige und feste Rezepturbestandteile oder Monomere sowie gegebenenfalls erforderliche Additive wie etwa Polymerisationsinitiatoren, Stabilisatoren, (wie UV-Absorber, Wärmestabilisatoren), optische Aufheller, Antistatika, Weichmacher, Entformungshilfsmittel, Schmiermittel, Dispergierhilfsmittel, Antistatika aber auch Füll- und Verstärkungsstoffe oder Schlagzähmodifikatoren etc. in dafür üblichen Vorrichtungen und Anlagen wie Reaktoren, Rührkesseln, Mischern, Walzenstühlen, Extrudern etc. gemischt und homogenisiert, gegebenenfalls geformt und danach zur Aushärtung gebracht. Die nanoskaligen lasersensitiven Metalloxide werden hierbei zum geeigneten Zeitpunkt in das Material eingebracht und homogen eingearbeitet. Besonders bevorzugt ist die Einarbeitung der nanoskaligen lasersensitiven Metalloxide in Form einer konzentrierten Vormischung (Masterbatch) mit dem gleichen oder einem kompatiblen Kunststoffmaterial.

[0039] Es ist vorteilhaft, wenn die Einarbeitung der nanoskaligen lasersensitiven Metalloxide in die Kunststoffmatrix unter hoher Scherung in die Kunststoffmatrix erfolgt. Dies kann durch entsprechende Einstellung der Mischer, Walzenstühle, Extruder vorgenommen werden. Hierdurch wird eine etwaige Agglomeration oder Aggregation der nanoskaligen Metalloxydpartikel zu größeren Einheiten wirksam verhindert; etwa vorhandene größere Partikel werden zerkleinert. Dem Fachmann sind die entsprechenden Techniken und die jeweils zu wählenden Verfahrenssparameter geläufig.

[0040] Kunststoffformkörper und Halbzeuge sind durch Spritzgießen oder Extrudieren aus Formmassen oder durch Gussverfahren aus den Monomeren und/oder Präpolymeren erhältlich.

[0041] Die Polymerisation erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren, beispielsweise durch Zusatz eines oder mehrerer Polymerisationsinitiatoren und Induktion der Polymerisation durch Erwärmen oder Bestrahlen. Zur vollständigen Umsetzung des oder der Monomere kann sich ein Temperschritt an die Polymerisation anschließen.

[0042] Lasermarkierbarer und laserschweißbarer Lackbeschichtungen sind durch Dispergieren von nanoskaligen lasersensitiven Oxiden in üblichen Lackformulierungen, Beschichtung und Trocknung oder Härtung der Lackschicht erhältlich.

[0043] Die Gruppe geeigneter Lacke umfasst zum Beispiel Pulverlacke, physikalisch trocknende Lacke, strahlenhärtbare Lacke, ein- oder mehrkomponentige Reaktivlacke wie zum Beispiel Zweikomponenten-Polyurethanlacke.

[0044] Nach Herstellung von Kunststoffformteilen oder Lacküberzügen aus den nanoskaligen lasersensitiven Metalloxide enthaltenden Kunststoffmaterialien lassen sich diese durch Bestrahlen mit Laserlicht markieren oder schweißen.

[0045] Die Lasermarkierung kann auf einem handelsüblichen Lasemarkierungsgerät, z.B. einem Laser der Fa. Baasel, Type StarMark SMM65 mit einer durchschnittlichen Laserleistung von 65 Watt und einer Schreibgeschwindigkeit zwischen 1 und 200 mm/s erfolgen. Man legt die zu beschriftenden Formkörper in das Gerät ein und erhält nach Bestrahlung mit fokussiertem Laserstrahl weiße bis dunkelgraue Schriften mit scharfen Konturen und guter Lesbarkeit auf den farblosen transparenten Substraten. In einer besonderen Ausführungsform kann der Laserstrahl vorteilhaft auch oberhalb des Substrats fokussiert werden. Man regt dadurch eine größere Anzahl von Pigmentteilchen an und erhält bereits bei kleinen Pigmentkonzentrationen intensive kontrastreiche Schriftbilder. Die benötigte Energie und die Schreibgeschwindigkeit hängen von Natur und Menge des eingesetzten lasersensitiven Oxids ab. Je höher der Oxidgehalt, desto geringer die benötigte Energie und desto größer die maximale Schreibgeschwindigkeit des Laserstrahls. Die erforderlichen Einstellungen können im Einzelfall ohne weiteres ermittelt werden.

[0046] Das Laserschweißen kann auf einem handelsüblichen Lasemarkierungsgerät, z.B. einem Laser der Fa. Baasel, Type StarMark SMM65, mit einer Leistung zwischen 0,1 und 22 Ampere und einer Vorschubgeschwindigkeit zwischen 1 und 100 mm/s erfolgen. Bei der Einstellung von Laserenergie und Vorschubgeschwindigkeit ist darauf zu achten, dass die Leistung nicht zu hoch und die Vorschubgeschwindigkeit nicht zu klein gewählt werden, um unerwünschtes Verkohlen zu vermeiden. Bei zu geringer Leistung und zu hoher Vorschubgeschwindigkeit kann die Verschweißung unzureichend sein. Auch hierzu können die erforderlichen Einstellungen im Einzelfall ohne weiteres ermittelt werden.

[0047] Zur Verschweißung von Kunststoffformkörpern oder Kunststoffhalbzeugen ist erforderlich, daß

zumindest eines der zu fügenden Teile zumindest im Oberflächenbereich aus erfindungsgemäßem Kunststoffmaterial besteht, wobei man die Fügefläche mit Laserlicht, für das das im Kunststoffmaterial enthaltene Metalloxid sensitiv ist, bestrahlt. Zweckmäßig ist so zu verfahren, daß das dem Laserstrahl zugewandte Fügeteil die Laserenergie nicht absorbiert und das zweite Fügeteil aus erfindungsgemäßem Kunststoffmaterial besteht, wodurch dieses an der Phasengrenze so stark erwärmt wird, dass beide Teile miteinander verschweißen.

[0048] Die erfindungsgemäßen hochtransparenten lasersensitiven Kunststoffmaterialien können sehr vorteilhaft zur Herstellung von lasermarkierbaren Produktionsgütern verwendet werden. Die Kennzeichnung von Produktionsgütern, hergestellt aus diesen Kunststoffmaterialien, erfolgt in der Weise, daß man diese mit Laserlicht, für das das im Kunststoffmaterial enthaltene Metalloxid sensitiv ist, bestrahlt.

Vergleichsbeispiel A

[0049] Als Kunststoffformmasse wird Trogamid® CX 7323, ein Handelsprodukt der Degussa AG, Geschäftsbereich High Performance Polymers, Marl, eingesetzt. Als lasersensitives Pigment wird Iridin® LS800 der Firma Merck KGaA, Darmstadt, in einer Konzentration von 0,2 Gew.-% verwendet. Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 80 % und der Haze 5%.

Vergleichsbeispiel B

[0050] wPLEXIGLAS® 7N, ein Handelsprodukt der Degussa AG, Geschäftsbereich Methacrylate, Darmstadt, wird auf einem 35er Extruder, Fa. Storck, mit Entgasungszone bei 240°C compoundiert und granuliert. Als lasersensitives Pigment wird Iridin® LS800 der Firma Merck KGaA, Darmstadt, in einer Konzentration von 0,2 Gew.-% verwendet.

[0051] Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 85 % und der Haze 4 %.

Beispiel 1

[0052] Herstellung eines hochtransparenten lasersensitiven Kunststoffformkörpers Eine Kunststoffformmasse, enthaltend ein lasersensitives nanoskaliges Pigment, wird in einem Extruder aufgeschmolzen und in einer Spritzgussform zu Kunststoffplättchen gespritzt oder zu Platten, Filmen oder Rohren extrudiert. Die Einarbeitung des lasersensitiven Pigments erfolgt unter starker Scherung um gegebenenfalls agglomerierte Partikel in nanoskalige Primärteilchen zu zerlegen.

Ausführungsform A)

[0053] Als Kunststoffformmasse wird Trogamid® CX

7323, ein Handelsprodukt der Degussa AG, Geschäftsbereich High Performance Polymers, Marl, eingesetzt. Als lasersensitives Pigment wird nanoskaliges Indiumzinnoxid Nano®ITO IT-05 C5000 der Firma Nanogate in einer Konzentration von 0,01 Gew.-% verwendet. Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 90 % und der Haze 1,5.

Ausführungsform B)

[0054] Als Kunststoffformmasse wird PLEXIGLAS® 7N, ein Handelsprodukt der Degussa AG, Geschäftsbereich Methacrylate, Darmstadt, eingesetzt. Als lasersensitives Pigment wird nanoskaliges Indiumzinnoxid Nano®ITO IT-05 C5000 der Firma Nanogate in einer Konzentration von 0,001 Gew.-% verwendet. Im Falle der Extrusion kann vorteilhaft auch eine höhermolekulare Formmasse vom Typ PLEXIGLAS® 7H eingesetzt werden. Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 92 % und der Haze < 1 %.

Beispiel 2

[0055] Herstellung einer hochtransparenten lasersensitiven Kunststoffformmasse

Ausführungsform A)

[0056] Trogamid® CX 7323, ein Handelsprodukt der Degussa AG, Geschäftsbereich High Performance Polymers, Marl, wird mit nanoskaligem Indiumzinnoxid Nano®ITO IT-05 C5000 der Firma Nanogate als lasersensitivem Pigment in einer Konzentration von 0,01 Gew.-% auf einem Extruder Berstorff ZE 2533 D bei 300°C compoundiert und granuliert. Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 90 % und der Haze 1,5 %.

Ausführungsform B)

[0057] PLEXIGLAS® 7N, ein Handelsprodukt der Degussa AG, Geschäftsbereich Methacrylate, Darmstadt, wird mit nanoskaligem Indiumzinnoxid Nano®ITO IT-05 C5000 der Firma Nanogate als lasersensitivem Pigment in einer Konzentration von 0,001 Gew.-% auf einem 35er Extruder, Fa. Storck mit Entgasungszone bei 240°C compoundiert und granuliert. Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 92 % und der Haze < 1 %.

Beispiel 3

[0058] Herstellung eines hochtransparenten lasersensitiven Lackes und einer Lackbeschichtung

Ausführungsform A)

[0059] Ein strahlenhärtbarer Acrylatlack aus 40 Gewichtsteilen Pentaerythrit-tri-acrylat, 60 Gewichtsteilen Hexandioldiacrylat, 100 Gewichtsteilen nanoska-

ligem Indiumzinnoxid VP AdNano® ITO R50 der Firma der Degussa und 200 Gewichtsteilen Ethanol wird in einem Glasgefäß 66 h auf der Rollenbank unter Zusatz von Glaskugeln vom Durchmesser 1 mm dispergiert, nach Abtrennung der Mahlkugeln mit 2 Teilen Photoinitiator Irgacure® 184 versetzt und durch Rakeln mit einer Draht rakel auf Kunststoffplatten aufgetragen. Die Härtung erfolgt nach kurzer Abluftzeit durch Bestrahlung mit einem handelsüblichen UV-Trockner Fusion F 400 bei einem Vorschub von 1 m/min unter Inertgas.

[0060] Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 90 % und der Haze < 2 %.

Ausführungsform B)

[0061] Ein physikalisch trocknender Lack wird durch Dispergieren von 100 Gewichtsteilen nanoskaligem Indiumzinnoxid VP AdNano® ITO R50 der Firma der Degussa, 100 Gewichtsteilen Polymethacrylat (Degalan® 742) und 200 Gewichtsteilen Butylacetat in einem Glasgefäß unter Zusatz von Glaskugeln mit einem Durchmesser von 1 mm über 66 h auf der Rollenbank hergestellt. Das Beschichten erfolgt durch Rakeln mit einer 24 µm Draht rakel und Trocknen des Lacks bei Raumtemperatur. Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 90 % und der Haze < 2 %.

Beispiel 4

[0062] Durchführung Lasermarkierung (Guß-PMMA mit 0,01 Gew.-% ITO-Gehalt)

[0063] Eine hochtransparente lasersensitive Kunststoffplatte (Abmessung 100mm*60mm*2mm) aus Guß-PMMA mit einem ITO-Gehalt von 0,01 Gew.-% wird in das Werkzeug des Starmark-Lasers SMM65 der Fa. Baasel-Lasertechnik eingelegt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Platte mindestens 10mm Abstand zur unteren Auflagefläche des Werkzeugs hat. Der Fokus des Laserstrahls wird auf die Mitte der Plattendicke eingestellt. Am Steuergerät des Lasers werden die Parameter Frequenz (2250 Hz), Lampenstrom (21,0 A) und Schreibgeschwindigkeit (100 mms⁻¹) eingestellt. Nach Eingabe des gewünschten Beschriftungstextes wird der Laser gestartet. Am Ende des Beschriftungsvorganges kann die Kunststoffplatte aus dem Gerät entnommen werden.

[0064] Der Kontrast wurde mit 4 benotet.

[0065] Der Kontrast wurde mit folgendem qualitativen Verfahren bestimmt:

Kontrastnote 0: Keine Beschriftung möglich.

Kontrastnote 1: Es wird eine Verfärbung der Kunststoffoberfläche beobachtet, ohne daß die Schrift lesbar ist.

Kontrastnote 2: Die Beschriftung ist gut lesbar.

Kontrastnote 3: Die Beschriftung und der Beschriftungstext in Arial Größe 18 fett ist gut lesbar.

Kontrastnote 4: Die Beschriftung, der Beschriftungstext in Arial Größe 18 fett und der Beschriftungstext in Arial Größe 12 ist gut lesbar.

Beispiel 5

[0066] Durchführung Lasermarkierung (Guß-PMMA mit 0,0001 Gew.-% ITO-Gehalt) Eine hochtransparente lasersensitive Kunststoffplatte (Abmessung 100mm*60mm*2mm) aus Guß-PMMA mit einem ITO-Gehalt von 0,0001 Gew.-% wird in das Werkzeug des Starmark-Lasers SMM65 der Fa. Baasel-Lasertechnik eingelegt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Platte mindestens 10mm Abstand zur unteren Auflagefläche des Werkzeugs hat. Der Fokus des Laserstrahls wird 20mm oberhalb der Mitte der Plattendicke eingestellt. Am Steuergerät des Lasers werden die Parameter Frequenz (2250 Hz), Lampenstrom (22,0 A) und Schreibgeschwindigkeit (10 mms⁻¹) eingestellt. Nach Eingabe des gewünschten Beschriftungstextes wird der Laser gestartet. Am Ende des Beschriftungsvorganges kann die Kunststoffplatte aus dem Gerät entnommen werden.

[0067] Der Kontrast wurde mit 4 benotet.

Beispiel 6

[0068] Durchführung Lasermarkierung (Guß-PMMA beschichtet mit 0,001 Gew.-% ITO-haltigem PMMA-Lack)

[0069] Eine hochtransparente lasersensitive Kunststoffplatte (Abmessung 100mm*60mm*2mm) aus Guß-PMMA beidseitig beschichtet mit einem 0,001 Gew.-% ITO-haltigem PMMA-Lack wird in das Werkzeug des Starmark-Lasers SMM65 der Fa. Baasel-Lasertechnik eingelegt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Platte mindestens 10mm Abstand zur unteren Auflagefläche des Werkzeugs hat. Der Fokus des Laserstrahls wird 20mm oberhalb der Mitte der Plattendicke eingestellt. Am Steuergerät des Lasers werden die Parameter Frequenz (2250 Hz), Lampenstrom (21,0 A) und Schreibgeschwindigkeit (15 mms⁻¹) eingestellt. Nach Eingabe des gewünschten Beschriftungstextes wird der Laser gestartet. Am Ende des Beschriftungsvorganges kann die Kunststoffplatte aus dem Gerät entnommen werden.

[0070] Der Kontrast wurde mit 4 benotet.

Beispiel 7

[0071] Durchführung Lasermarkierung (PA12 mit 0,1 Gew.-% ITO-Gehalt)

[0072] Eine hochtransparente lasersensitive Standard-Spritzguß-Kunststoffplatte (Abmessung 60mm*60mm*2mm) aus PA12 mit einem ITO-Gehalt von 0,1 Gew.-% wird in das Werkzeug des Starmark-Lasers SMM65 der Fa. Baasel-Lasertechnik eingelegt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Platte mindestens 10mm Abstand zur unteren Auflagefläche des Werkzeugs hat. Der Fokus des Laserstrahls wird auf die Mitte der Plattendicke eingestellt. Am Steuergerät des Lasers werden die Parameter Frequenz (2250 Hz), Lampenstrom (20,0 A) und Schreibgeschwindigkeit (50 mms⁻¹) eingestellt. Nach

Eingabe des gewünschten Beschriftungstextes wird der Laser gestartet. Am Ende des Beschriftungsvorganges kann die Kunststoffplatte aus dem Gerät entnommen werden.

[0073] Der Kontrast wurde mit 4 benotet.

Beispiel 8

[0074] Durchführung Lasermarkierung (PA12 mit 0,01 Gew.-% ITO-Gehalt) Eine hochtransparente lasersensitive Standard-Spritzguß-Kunststoffplatte (Abmessung 60mm*60mm*2mm) aus PA12 mit einem ITO-Gehalt von 0,01 Gew.-% wird in das Werkzeug des Starmark-Lasers SMM65 der Fa. Baasel-Lasertechnik eingelegt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Platte mindestens 10mm Abstand zur unteren Auflagefläche des Werkzeugs hat. Der Fokus des Laserstrahls wird 20mm oberhalb der Mitte der Plattendicke eingestellt. Am Steuergerät des Lasers werden die Parameter Frequenz (2250 Hz), Lampenstrom (20,0 A) und Schreibgeschwindigkeit (50 mms^{-1}) eingestellt. Nach Eingabe des gewünschten Beschriftungstextes wird der Laser gestartet. Am Ende des Beschriftungsvorganges kann die Kunststoffplatte aus dem Gerät entnommen werden.

[0075] Der Kontrast wurde mit 4 benotet.

Beispiel 9

[0076] Durchführung Laserschweißung (Guß-PMMA mit 0,01 Gew.-% ITO-Gehalt)

[0077] Eine hochtransparente lasersensitive Kunststoffplatte (Abmessungen 60mm*60mm*2mm) aus Guß-PMMA mit einem ITO-Gehalt von 0,01 Gew.-% wird mit einer zweiten Kunststoffplatte aus undotiertem Guß-PMMA mit den zu verschweißenden Flächen in Kontakt gebracht. Die Platten werden so in die Schweißhalterung des Starmark-Lasers SMM65 der Fa. Baasel-Lasertechnik eingelegt, daß die undotierte Platte oben liegt, d.h. zuerst vom Laserstrahl durchdrungen wird. Der Fokus des Laserstrahls wird auf die Kontaktfläche der beiden Platten eingestellt. Am Steuergerät des Lasers werden die Parameter Frequenz (2250 Hz), Lampenstrom (22,0 A) und Vorschubgeschwindigkeit (30 mms^{-1}) eingestellt. Nach Eingabe der Größe der zu verschweißenden Fläche (22^4 mm^2) wird der Laser gestartet. Am Ende des Schweißvorganges können die verschweißten Kunststoffplatten aus dem Gerät entnommen werden.

[0078] Es werden Haftwerte mit der Note 4 im Handtest erreicht.

[0079] Die Haftung wird wie folgt bewertet:

- 0 Keine Haftung.
- 1 Geringfügige Haftung.
- 2 Etwas Haftung; mit geringem Aufwand zu trennen.
- 3 Gute Haftung; nur mit großem Aufwand und gegebenenfalls mit Hilfe von Werkzeugen zu trennen.

nen

4 untrennbare Haftung; Trennung nur durch Kohäsionsbruch

Beispiel 10

[0080] Durchführung Laserschweißung (PA12 mit 0,01 Gew.-% ITO-Gehalt)

[0081] Eine hochtransparente lasersensitive Standard-Spritzguß-Kunststoffplatte (Abmessungen 60mm*60mm*2mm) aus PA12 mit einem ITO-Gehalt von 0,01 Gew.-% wird mit einer zweiten Standard-Spritzguß-Kunststoffplatte (Abmessungen 60mm*60mm*2mm) aus undotiertem PA12 mit den zu verschweißenden Flächen in Kontakt gebracht. Die Platten werden so in die Schweißhalterung des Starmark-Lasers SMM65 der Fa. Baasel-Lasertechnik eingelegt, daß die undotierte Platte oben liegt, d.h. zuerst vom Laserstrahl durchdrungen wird. Der Fokus des Laserstrahls wird auf die Kontaktfläche der beiden Platten eingestellt. Am Steuergerät des Lasers werden die Parameter Frequenz (2250 Hz), Lampenstrom (22,0 A) und Vorschubgeschwindigkeit (10 mms^{-1}) eingestellt. Nach Eingabe der Größe der zu verschweißenden Fläche (22^4 mm^2) wird der Laser gestartet. Am Ende des Schweißvorganges können die verschweißten Kunststoffplatten aus dem Gerät entnommen werden.

[0082] Es werden Haftwerte mit der Note 4 im Handtest erreicht.

Schutzansprüche

1. Hochtransparente Kunststoffmaterialien, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie durch einen Gehalt an nanoskaligen lasersensitiven Metalloxiden lasermarkierbar und/oder laserschweißbar sind.

2. Kunststoffmaterialien nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße der enthaltenen Metalloxide 1 bis 500 nm beträgt.

3. Kunststoffmaterialien nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße der enthaltenen Metalloxide 5 bis 100 nm beträgt.

4. Kunststoffmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Metalloxiden 0,0001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Kunststoffmaterial, beträgt.

5. Kunststoffmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nanoskaliges lasersensitives Metalloxid dotiertes Indiumoxid, dotiertes Zinnoxid oder dotiertes Antimonoxid enthalten.

6. Kunststoffmaterialien nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nanoskaliges la-

sersensitives Metalloxid Indium-Zinnoxid oder Antimon-Zinnoxid enthalten.

7. Kunststoffmaterialien nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nanoskaliges lasersensitives Metalloxid blaues Indium-Zinnoxid enthalten.

8. Kunststoffmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffmatrix auf Poly(meth)acrylat, Polyamid, Polyurethan, Polyolefinen, Styrolpolymeren und Styrolcopolymeren, Polycarbonat, Silikonen, Polyimiden, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyketone, Polyetherketone, Polyphenylensulfid, Polyester, Polymethylenoxid, Polyurethan, Polyolefinen oder fluorhaltigen Polymeren basiert.

9. Kunststoffmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf Polymethylmethacrylat basieren.

10. Kunststoffmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf Bisphenol-A-Polycarbonat basieren.

11. Kunststoffmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf Polyamid basieren.

12. Kunststoffmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Formkörper, Halbzeuge, Formmassen oder Lacke vorliegen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen